

①⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫

①⑩

Offenlegungsschrift

DE 196 00 709 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:

C 07 D 301/08

C 07 D 303/04

B 01 J 29/89

// (B 01 J 29/04,  
103:40)

②① Aktenzeichen: 196 00 709.7

②② Anmeldetag: 11. 1. 96

④③ Offenlegungstag: 17. 7. 97

DE 196 00 709 A 1

⑦① Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:

Müller, Ulrich, Dr., 67434 Neustadt, DE; Grosch,  
Georg Heinrich, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;  
Schulz, Michael, Dr., 67067 Ludwigshafen, DE;  
Rieber, Norbert, Dr., 68259 Mannheim, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff

⑤⑦ Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt von 0,1 bis 20 Gew.-% an Platinmetallen, in welchem die Platinmetalle jeweils in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen, und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Trägergases aus der Gruppe Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid und C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe, wobei das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff 1 : 1 bis 1 : 10 beträgt, das molare Verhältnis von inertem Trägergas zu Olefin bis zu 20 : 1 betragen kann und das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin bzw. zur Summe aus Olefin und gegebenenfalls vorhandenem C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoff als inertem Trägergas bei kleiner 1 : 3 bis 1 : 20 liegt.

DE 196 00 709 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff mittels eines Oxidationskatalysators auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit einem Gehalt an Platinmetallen und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Trägergases unter Einhaltung bestimmter Konzentrationsbereiche für die Edukte und das inerte Trägergas.

Platinmetallhaltige Titansilikalite sind als Oxidationskatalysatoren bekannt. So wird in der Literaturstelle J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, S. 1446—1447 (1) die Hydroxylierung von Benzol und Hexan über palladiumhaltigen Titansilikaliten beschrieben. Die JP--OS 92/352771 (2) betrifft die Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung eines palladiumhaltigen Titansilikalit-Katalysators.

Aus der nachveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 44 25 672.8 (3) ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff mittels des genannten Oxidationskatalysators auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit einem Gehalt an Platinmetallen bekannt. Dieses Verfahren kann in Gegenwart eines Trägergases wie Stickstoff durchgeführt werden. Das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin beträgt hierbei 1 : 1 bis 1 : 3.

Derartige aus dem Stand der Technik bekannte Epoxidationsverfahren mit den beschriebenen Oxidationskatalysatoren weisen jedoch Nachteile auf. Vielfach sind die Katalysatoren nur für einen eng begrenzten Anwendungszweck geeignet. Selektivität, Umsatz, Raum-Zeit-Ausbeute oder Lebensdauer sind auch noch oft Verbesserungsbedürftige Parameter. Zudem sind Sicherheitsaspekte wie insbesondere der Betrieb außerhalb des Explosionsbereiches der eingesetzten Edukte und Gase entscheidende Kriterien für eine technische Anwendung solcher Katalysatoren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Epoxidation von Olefinen bereit zustellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist und insbesondere längere Katalysatorstandzeiten und einen sicheren Betrieb ermöglicht.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, in welchem die Platinmetalle jeweils in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen, und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Trägergases aus der Gruppe Stickstoff, Edelgas, Kohlendioxid und C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe, wobei das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff 1 : 1 bis 1 : 10 beträgt und das molare Verhältnis von inertem Trägergas zu Olefin bis zu 20 : 1 betragen kann, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin bzw. zur Summe aus Olefin und gegebenenfalls vorhandenem C<sub>1</sub>-bis C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoff als inertem Trägergas bei kleiner 1 : 3 bis 1 : 20 liegt.

Als inertes Trägergas eignen sich neben Stickstoff und Kohlendioxid Edelgase wie Helium, Neon, Argon, Krypton oder Xenon und gesättigte oder ungesättigte

Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6, vor allem 1 bis 4 C-Atomen, z. B. Methan, Ethan, Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan, iso-Pentan, neo-Pentan, n-Hexan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, 2,2-Dimethylbutan, 2,3-Dimethylbutan, n-Heptan, n-Octan, Cyclohexan, Cyclopentan, Benzol, Toluol, Xylole oder Ethylbenzol. Bevorzugt werden Stickstoff und gesättigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe als inertes Trägergas. Es können auch Mischungen der aufgezählten inerten Trägergase eingesetzt werden.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird somit eine Verfahrensweise ermöglicht, die außerhalb der Explosionsgrenzen liegt, da dabei das umzusetzende Olefin — gegebenenfalls in einem Träger- oder Kreisgasstrom beispielsweise eines geeigneten Kohlenwasserstoffs — derart eingesetzt wird, daß das Olefin oder die Summe aus Olefin und Trägergas wie Kohlenwasserstoff gegenüber Sauerstoff und Wasserstoff so als Überschuß bemessen wird, daß sowohl im Reaktor als auch in Zu- und Ableitungen sich kein explosionsfähiges Gemisch bilden kann.

Speziell bei der erfindungsgemäßen Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid kann man Propan hinzufügen, so daß obere Explosionsgrenzen von Gemischen aus Propen, Propan, Wasserstoff und Sauerstoff sicher überschritten werden.

Der verwendete Oxidationskatalysator enthält vor seinem Einsatz die Platinmetalle in der genannten speziellen Modifikation der Mischung aus verschiedenen Bindungsenergiezuständen. Die verschiedenen Bindungsenergiezustände entsprechen formell verschiedenen Oxidationsstufen der Metalle. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen zwei, drei, vier oder fünf verschiedene Bindungsenergiezustände vor.

Beim Vorliegen von zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen kann dies beispielsweise eine Mischung aus Species der Oxidationsstufe 0 und +1, 0 und +2, 0 und +3 oder 0 und +4 sein. Die beiden Species liegen normalerweise im Verhältnis von 5 : 95 bis 95 : 5, insbesondere 10 : 90 bis 90 : 10 vor.

Beim Vorliegen von drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen kann dies beispielsweise eine Mischung aus Species der Oxidationsstufe 0, +1 und +2 oder 0, +2 und +3 oder 0, +2 und +4 oder 0, +1 und +3 oder 0, +1 und +4 oder 0, +3 und +4 sein. Die drei Species liegen normalerweise im Verhältnis von (0,05—20):(0,05—20):1, insbesondere (0,1—10):(0,1—10):1 vor.

Es können weiterhin auch Mischungen aus vier oder mehr verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, beispielsweise aus 0, +1, +2 und +3 oder 0, +1, +2 und +4 oder 0, +2, +3 und +4 oder 0, +1, +3 und +4 oder 0, +1, +2, +3 und +4. Die Species liegen hierbei in ähnlichen Gewichtsverhältnissen zueinander wie bei den Mischungen aus 2 oder 3 verschiedenen Oxidationsstufen vor.

Unter den Platinmetallen wird Palladium bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt das Palladium in zwei oder drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vor.

Die Bindungsenergiezustände an der Oberfläche des Katalysators können am einfachsten durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert werden. So liegen bei einer typischen Mischung von drei Palladiumspecies die entsprechenden Werte für die Energien des Pd-3d-Zustandes bei 335,0—335,4 eV, 336—336,6 eV und 337,1—337,9 eV, was formell den Oxidationsstufen Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>1+</sup> und Pd<sup>2+</sup> entspricht.

Bei den erfindungsgemäßen Oxidationskatalysatoren ist es besonders vorteilhaft, die Platinmetalle derart aufzubringen, daß keine Metall-Metall-Bindungen wirksam werden und Metall-Zeolith-Bindungen überwiegen. Insbesondere aus Untersuchungen der Röntgenfeinstruktur (EXAFS) geht hervor, daß es beim Vorliegen von Palladium wesentlich ist, daß nahezu ausschließlich Palladium-Sauerstoff-Bindungsabstände von  $2,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$  auftreten und Palladium-Palladium-Abstände wie bei ausgedehntem Palladium-Metall oder Palladium-Agglomeraten von  $2,74 \pm 0,02 \text{ \AA}$  sowie Palladium-Palladium-Abstände von  $3,04 \pm 0,02 \text{ \AA}$  wie in Palladium(II)-oxid vermieden werden.

Die Basis für den verwendeten Oxidationskatalysator bilden Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur, vorzugsweise mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in W. M. Meier und D. H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, 2nd Ed., 1987, beschrieben. Denkbar sind weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, Ferrierit, ZSM-12 oder  $\beta$ -Zeolith, Mordenit sowie mesoporöse titanhaltige Metalloxide nach EP-A 670 286 oder US-A 5057296.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann das Titan des Katalysators teilweise oder vollständig durch Vanadium ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium liegt in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

Der Gehalt an den genannten Platinmetallen im vorgenannten Oxidationskatalysator beträgt 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oxidationskatalysators.

Außer mit den genannten Platinmetallen kann der beschriebene Oxidationskatalysator noch zusätzlich mit einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Rhenium, Silber und Gold modifiziert sein. Diese Elemente sind dann üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oxidationskatalysators, enthalten.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Oxidationskatalysator wird zweckmäßigerweise durch Imprägnieren oder Umsetzen von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit Salzlösungen, Chelatkomplexen oder Carbonylkomplexen der Platinmetalle hergestellt, wobei diese Herstellweise dadurch gekennzeichnet ist, daß man im Anschluß an die Imprägnierung bzw. Umsetzung durch geeignete reduzierende oder oxidierende Bedingungen die erforderliche Verteilung der Bindungsenergiezustände der Platinmetalle einstellt.

So kann das Aufbringen der Platinmetalle beispielsweise durch Imprägnieren mit einer Platinmetallsalzlösung, insbesondere in der Oxidationsstufe +2 bis +4, aus rein wäßriger, rein alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Mischung bei Temperaturen von 20 bis 90 °C, insbesondere 30 bis 55 °C, erfolgen. Als Salze können dabei z. B. die entsprechenden Chloride, Acetate oder deren Tetramin-Komplexe eingesetzt werden, im Fall von Palladium sollen hier Palladium(II)-chlorid, Palladium(II)-acetat und der Palladium(II)-tetraminchloro-Komplex genannt werden. Hierbei ist die Menge der Metallsalze so zu wählen, daß auf dem resultierenden Oxidationskatalysator Konzentrationen von 0,01 bis

20 Gew.-% an Platinmetall erzielt werden.

Ebenso kommt hier die Umsetzung mit entsprechenden Chelatkomplexen der Platinmetalle in unpolaren Lösungsmitteln in Betracht, etwa mit Acetylacetonaten, Acetonylacetonaten oder Phosphinkomplexen.

Auch das Aufbringen in Form von entsprechenden Carbonylkomplexen der Platinmetalle ist möglich. Hierbei arbeitet man zweckmäßigerweise in der Gasphase unter erhöhtem Druck oder imprägniert mit diesen Carbonylkomplexen in überkritischen Lösungsmitteln wie  $\text{CO}_2$ .

Nach gegebenenfalls erforderlicher Trocknung und/oder gegebenenfalls einem Brennschnitt der so erhaltenen Katalysatorvorstufe wird die Verteilung der Bindungsenergiezustände vorzugsweise durch partielle Reduktion vorliegender höherer Oxidationsstufen der Platinmetalle, insbesondere durch Hydrierung in einer Wasserstoffatmosphäre, eingestellt. Liegen die Platinmetalle bereits in der Oxidationsstufe 0 vor, so beim Aufbringen als Carbonylkomplexe, muß partiell oxidiert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator mit Salzlösungen der Platinmetalle in der Oxidationsstufe +2 bis +4 imprägniert und anschließend der getrocknete Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre hydriert, wobei diese Herstellweise dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 120 °C, insbesondere 25 bis 100 °C, vor allem 30 bis 70 °C, durchführt.

Wird bei dieser partiellen Reduktion durch Hydrierung in einer Wasserstoffatmosphäre die Temperatur zu hoch gewählt, liegen die Platinmetalle nahezu ausschließlich in der Oxidationsstufe 0, d. h. als Metalle, und in Form größerer Agglomerate vor, was im mikroskopischen Bild am Auftreten von Metall-Clustern mit Größen über 1,0 nm erkennbar ist.

Die vorgenannten Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur, insbesondere hierbei solche mit MFI-Pentasil-Zeolith-Struktur, werden in der Regel hergestellt, indem man ein Synthesegel, bestehend aus Wasser, einer Titan- bzw. Vanadiumquelle und Siliciumdioxid, in geeigneter Weise unter Zusatz von organischen stickstoffhaltigen Verbindungen ("Schablonen-Verbindungen") unter hydrothermalen Bedingungen und gegebenenfalls unter Zusatz von Ammoniak, Alkali oder Fluorid als Mineralisatoren kristallisiert. Als organische stickstoffhaltige Verbindungen kommen beispielsweise 1,6-Diaminohexan oder Salze oder das freie Hydroxid von Tetraalkylammonium, speziell von Tetrapropylammonium, in Betracht.

Bei der Herstellung der Titan- bzw. Vanadiumsilikalite muß eine Verunreinigung mit größeren Mengen an Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen vermieden werden; Alkaligehalte (insbesondere an Natrium oder Kalium) < 100 ppm sind erstrebenswert, um später einen ausreichend aktiven Oxidationskatalysator zu erhalten.

Die Kristallisation der phasenreinen Struktur des Titan- bzw. Vanadiumsilikalits erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 140–190 °C, insbesondere 160–180 °C, innerhalb einer Zeitdauer von 2 bis 7 Tagen, wobei bereits nach ca. 4 Tagen gut kristallines Produkt erhalten wird. Durch starkes Rühren und einen hohen pH-Wert von beispielsweise 12–14 während der Kristallisation kann die Synthesedauer einerseits und die Kristallitgröße andererseits deutlich verringert werden.



Von Vorteil sind beispielsweise Primärkristallite von 0,05 bis 0,5  $\mu\text{m}$ , insbesondere aber solche mit Größen von weniger als 0,2  $\mu\text{m}$  im mittleren Partikeldurchmesser.

Nach der Kristallisation kann der Titan- bzw. Vanadiumsilikalit nach an sich bekannten Methoden abfiltriert, gewaschen und bei 100 bis 120°C getrocknet werden.

Zur Entfernung der in den Poren noch vorliegenden Amin- oder Tetraalkylammoniumverbindungen kann das Material noch einer thermischen Behandlung an Luft oder unter Stickstoff unterzogen werden. Dabei ist es vorteilhaft, das Abbrennen des Templates unter Bedingungen vorzunehmen, die den Temperaturanstieg auf Werte < 550°C begrenzen.

Zur Modifizierung des Oxidationskatalysators können außer den schon genannten Zusätzen von Platinmetallen und sonstigen Elementen die nach dem derzeitigen Stand der Technik bekannten Methoden der Verformung unter Zuhilfenahme eines Binders, des Ionenaustausches und der Oberflächenmodifizierung, beispielsweise über chemical vapor deposition (CVD) oder chemische Derivatisierung wie etwa Silylierung, zum Einsatz gelangen.

Das Vorliegen der für eine Oxidationsreaktion benötigten Katalysatorfunktionen kann durch IR-Spektroskopie geprüft werden: bei 550  $\text{cm}^{-1}$  und bei 960  $\text{cm}^{-1}$  treten signifikante Banden auf, die das Vorliegen der erwünschten Festkörper-Kristallinität sowie der benötigten Oxidationsaktivität anzeigen.

Abhängig vom umzusetzenden Olefin kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Epoxiden in flüssiger Phase, in der Gasphase oder auch in überkritischer Phase durchgeführt werden. Dabei wird der Katalysator bei Flüssigkeiten vorzugsweise als Suspension eingesetzt, während bei Gasphasen- oder überkritischer Fahrweise eine Festbettanordnung von Vorteil ist.

Wird die Epoxidierung in flüssiger Phase vorgenommen, arbeitet man vorteilhafterweise bei einem Druck von 1 bis 10 bar und in einer Suspensionsfahrweise in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol oder Mischungen hieraus, und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen. In bestimmten Fällen bewirkt die Verwendung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmittelsystemen eine deutliche Selektivitätssteigerung des gewünschten Epoxids gegenüber den reinen Alkoholen als Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäße Epoxidierung wird in der Regel bei Temperaturen von -5 bis 70°C, insbesondere 20 bis 50°C, vorgenommen. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff kann üblicherweise im Bereich  $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 1 : 10$  bis 1 : 1 variiert werden und ist besonders günstig bei 1 : 5 bis 1 : 1, insbesondere bei 1 : 2,5 bis 1 : 1.

Das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin bzw. zur Summe aus Olefin und gegebenenfalls vorhandenem  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Kohlenwasserstoff, insbesondere gesättigtem  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoff, als inertem Trägergas liegt als wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung bei kleiner 1 : 3 bis 1 : 20, vorzugsweise bei 1 : 4 bis 1 : 10, insbesondere bei 1 : 5 bis 1 : 7. Kleiner 1 : 3 bedeutet, daß mehr als die 3-fache molare Menge an Olefin bzw. Olefin-Kohlenwasserstoff-Mischung im Vergleich zu Sauerstoff vorliegen muß.

Das molare Verhältnis von inertem Trägergas zu Olefin liegt üblicherweise bei 1 : 50 bis 20 : 1, insbesondere

bei 1 : 20 bis 1 : 1, falls ein inertes Trägergas mitverwendet wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren der Reaktionsführung bei einem Überschuß an Olefin und gegebenenfalls Kohlenwasserstoff als inertem Trägergas, bezogen auf Wasserstoff und Sauerstoff, ist eine deutliche Verlängerung der Standzeit des Katalysators verbunden.

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2

bis 30 C-Atome. Mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzlich funktionelle Gruppen wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren, Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten, Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid. Durch Wahl geeigneter Zusammensetzungen von Edukten und gegebenenfalls Trägergas und geeigneter Drucke kann dabei eine Fahrweise außerhalb der Explosionsgrenzen erreicht werden.

Eine Regenerierung des erfindungsgemäß eingesetzten Oxidationskatalysators ist ebenfalls in einfacher Weise möglich. Desaktivierte Katalysatoren können durch kontrolliertes Abtrennen von Kohlenstoffbelegungen im Temperaturbereich von 350 bis 650°C und nachfolgende Reduktion mit beispielsweise Wasserstoff wieder in eine aktive Form zurückgeführt werden.

Bei geringer Belegung kann der Katalysator auch durch einen einfachen Waschprozeß wieder regeneriert werden. Je nach Bedarf kann der Waschvorgang im neutralen, sauren oder basischen pH-Bereich durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann auch mittels einer mineralischen Wasserstoffperoxidlösung die Katalysatoraktivität wieder regeneriert werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher beschreiben, ohne daß jedoch dadurch eine Einschränkung zu verstehen wäre.

#### Beispiel 1

Diese Beispiel beschreibt die Kristallisation eines Titansilikalits.

Dazu wurden in einem Vierhalskolben (2 l Inhalt) 455 g Tetraethylorthosilikat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraiso-propylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Abschließend versetzte man mit 800 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Tetrapropylammoniumhydroxid-

Lösung (Alkaligehalt  $< 10$  ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei  $90^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  wurde das durch Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 450 g) abdestilliert. Man füllte mit 1,5 l deionisiertem Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 2,5 l fassenden Rührautoklaven. Mit einer Heizrate von  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  wurde der verschlossene Autoklav (Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von  $175^{\circ}\text{C}$  gebracht. Nach 92 Stunden wurde die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutralgewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei  $110^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage 149 g). Abschließend wurde unter Luft bei  $500^{\circ}\text{C}$  in 5 Stunden das im Zeolithen noch vorhandene Template abgebrannt (Kalzinierungsverlust: 14 Gew.-%).

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Restgehalt an Alkali (Kalium) unterhalb von  $< 0,01$  Gew.-%. Die Ausbeute (auf eingesetztes  $\text{SiO}_2$  gerechnet) betrug 97%. Die Kristallitgröße lag bei ca.  $0,1 - 0,15$  und das Produkt zeigte im IR typische Banden bei  $960\text{ cm}^{-1}$  und  $550\text{ cm}^{-1}$ .

#### Beispiel 2

Zur Imprägnierung mit Palladium wurde zunächst mit 0,515 g Palladium(II)-chlorid und 120 g Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) unter Rühren bei Raumtemperatur eine fleischfarbene Lösung hergestellt. In einem Rundkolben wurden 60 g des frisch hergestellten Titansilikalits aus Beispiel 1 in 130 g deionisiertem Wasser suspendiert. Dazu gab man die Gesamtmenge der vorbereiteten Pd-Tetraminchloro-Komplexlösung und rührte für den Verlauf einer Stunde im Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur unter Normaldruck. Abschließend wurde die Suspension bei  $90$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  unter Vakuum ( $5 - 19$  mbar) eingedampft. Das weiße Produkt wurde direkt zur Reduktion weiterverwendet.

In einem Labordrehrohr (Quarzglas, Durchmesser 5 cm, Länge der Heizzone 20 cm) wurden 20 g des Pd-imprägnierten Produktes innerhalb von 90 min bei einer Temperatur von  $50^{\circ}\text{C}$  mit einer Gasmischung aus 20 l/h Stickstoff und 1 l/h Wasserstoff bei einer Drehzahl des Ofens von 50 U/min reduziert.

Das fertige Produkt war von heller Farbe und zeigte mittels transmissionselektronenmikroskopischer (TEM)-Analyse keine metallischen Palladium-Cluster mit Größen über 1,0 nm. Der Palladiumgehalt wurde naßchemisch zu 0,49 Gew.-% bestimmt. Mittels XPS fand man die drei vorn genannten Bindungsenergiezustände des Pd- $3d_{5/2}$ -Photoelektrons (formell entsprechend den Oxidationsstufen +2, +1 und 0).

#### Beispiel 3

Dieses Vergleichsbeispiel erläutert die einstufige Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff an dem nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator mit Methanol als Lösungsmittel in der "mageren" Fahrweise mit einem Unterschub an Propen.

In einem Glasdruckreaktor wurden in 1730 ml Methanol als Lösungsmittel 0,76 g Katalysator aus Beispiel 2 unter Rühren suspendiert und für die Dauer von 30 Minuten mit 0,45 l/h Wasserstoff begast. Bei  $50^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von 4 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 1,3 l/h Propen, 2 l/h Wasserstoff, 9,5 l/h Sauerstoff und 0,5 l/h Stickstoff eingeleitet.

Aus gaschromatographischer Analyse fand man bei einem Abgasstrom von 13,4 l/h nach 12 h einen Volumenanteil an Propylenoxid von 0,06%. Nach 22 h konnte kein Propylenoxid mehr nachgewiesen werden.

#### Beispiel 4

Dieses Beispiel erläutert die erfindungsgemäße einstufige Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff an dem nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator mit Methanol als Lösungsmittel in der "fetten" Fahrweise mit einem Überschub an Propen.

In einem Glasdruckreaktor wurden in 1650 ml Methanol als Lösungsmittel 2 g Katalysator aus Beispiel 2 unter Rühren suspendiert. Bei  $60^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von 5 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 5 l/h Propen, 0,25 l/h Wasserstoff, 1 l/h Sauerstoff und 0,5 l/h Stickstoff eingeleitet.

Aus gaschromatographischer Analyse fand man bei einem Abgasstrom von 6,8 l/h nach 44 h einen Volumenanteil an Propylenoxid von 0,30%, nach 139 h einen Volumenanteil an Propylenoxid von 0,68%, nach 270 h einen Volumenanteil an Propylenoxid von 0,50% und nach 360 h einen Volumenanteil an Propylenoxid von 0,32%. Dies belegt auch, daß durch die erfindungsgemäße Fahrweise eine erheblich längere Standzeit der heterogenkatalytischen Propylenoxid-Herstellung ermöglicht wird.

In separaten Versuchen konnte gezeigt werden, daß eine Zusammensetzung des Gasgemisches aus 5 l/h Propen, 0,25 l/h Wasserstoff und 1 l/h Sauerstoff kein zündbares explosionsfähiges Gemisch darstellt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt von 0,1 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, in welchem die Platinmetalle jeweils in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen, und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Trägergases aus der Gruppe Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid und  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Kohlenwasserstoffe, wobei das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff 1 : 1 bis 1 : 10 beträgt und das molare Verhältnis von inertem Trägergas zu Olefin bis zu 20 : 1 betragen kann, **dadurch gekennzeichnet**, daß das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin bzw. zur Summe aus Olefin und gegebenenfalls vorhandenem  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Kohlenwasserstoff als inertem Trägergas bei kleiner 1 : 3 bis 1 : 20 liegt.

2. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden nach Anspruch 1 in Gegenwart eines inerten Trägergases aus der Gruppe Stickstoff und gesättigte  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoffe, wobei das molare Verhältnis von inertem Trägergas zu Olefin 1 : 50 bis 20 : 1 beträgt.

3. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin bzw. zur Summe aus Olefin und gegebenenfalls vorhandenem gesättigtem  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoff als

inertem Trägergas bei 1 : 4 bis 1 : 10 liegt.

4. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man die Epoxidierung in Gegenwart von Wasser durchführt.

5. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid nach den Ansprüchen 1 bis 4. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65